



## 特許願 (3)

昭和49年5月17日

(2000円)

特許長官 斎藤英雄殿

## 1. 発明の名称

ポリベンテナマー組成物

ソセイブツ

## 2. 発明者

住 所 神戸市垂水区塩屋町字滝ヶ平9-6-1

氏 名 潮田 美 (他1名)

シオダ ジル

## 3. 特許出願人

郵便番号 530

住 所 大阪市北区中野西1丁目3番地

名 称 (094) 錦原化成工業株式会社

代表取締役 井上 德治

## 4. 添附書類の目録

(1) 明細書 1通  
(2) 願書副本 1通

49-055755

方文  
抄送

⑯ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑯ 特開昭 50-146649

⑯ 公開日 昭50.(1975)11.25

⑯ 特願昭 49-55755

⑯ 出願日 昭49.(1974)5.17

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

6653 45

⑯ 日本分類

250096

⑯ Int.Cl<sup>2</sup>

C08L 65/00

モリブデンを含む有機金属触媒を用いて、シクロベンテンを開環重合することによって製造されることは、当業界にはよく知られたことである。

又、工業的には、2重結合の少くとも50%がトランス体であって、ゴム様性質を有するトランス-ポリベンテナマーを使用するのが特に好適である。

適当なトランス-ポリベンテナマーの分子量、換算すれば、適当なムーニー粘度に関しては、カーボンブラック、オイル等の高充填性、グリーン強度、発熱特性等を考慮すると、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> (100°C)) が 100 以上、好ましくは 140 以上のムーニー粘度を有することである。

ところが、ムーニー粘度が 140 以上にも達すると、ポリベンテナマーの配合物のグリーン強度は、天然ゴムのグリーン強度よりもはるかに高いに拘らず、粘着性が低く、ロールへの巻付きが悪い。同時に、カーボンブラックやオイ

## 明細書

1. 発明の名称  
ポリベンテナマー組成物

## 2. 特許請求の範囲

ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> (100°C)) 140 以上の高分子量トランス-ポリベンテナマー、95%～50% 重量% 及び液状の低分子量トランス-ポリベンテナマー、5%～50% 重量% を含むゴム組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> (100°C)) が 100 以上の高分子量ポリベンテナマー、95%～50% 重量% 及び液状の低分子量ポリベンテナマー、5%～50% 重量% よりなる混合物に関するものである。

特に、ムーニー粘度が 140 以上の高分子量ポリベンテナマー 95%～70% 重量% 及び液状の低分子量ポリベンテナマー、5%～30% 重量% よりなる混合物が好ましい。

ポリベンテナマーは、タンクステンあるいは、

ル等の充填剤や種々の添加剤も混合され難い。更に、充填剤等を含む配合物の粘着性が小さく、且つ、カレンダー加工や、押出加工後の収縮が大きくて、成形加工性が悪い。

粘着性を改善するためには、一般には、粘着剤として、樹脂が添加されるが、この粘着剤の効果は、高分子量ポリベンチテナマーの場合にはなく、しかも、加硫物性を低下させるので全く適当ではない。

本発明者らは、高分子量ポリベンチテナマー、95~50重量%と、低分子量ポリベンチテナマー、5~50重量%との混合物が卓越したロール加工性、及び優れた粘着性と、グリーン強度を有し、且つ、成形後の収縮が小さいということを見出した。と同時に、低分子量ポリベンチテナマーの混合によって加硫物の物性の低下が無視されるどころか、驚くべきことに、引張強度も改善されることを見出したのである。

このように、高分子量ポリベンチテナマーは、非常に高いグリーン強度を有するが、ロール加

工性や、粘着性が劣り、成形後の収縮も大きい。しかし、低分子量ポリベンチテナマーをわずか5~15重量%でも混合すれば、これらの欠点が決定的に改良される。

本発明に用いる高分子量ポリベンチテナマーは、ムーニー粘度が140以上であり、低分子量ポリベンチテナマーは、分子量で数万~数千のものの内から選ばれる。又、トランス体含量については、高分子量ポリベンチテナマー及び低分子量ポリベンチテナマー共に、50%以上を有する。

又、本発明からは、当業者には容易に理解されることであるが、高分子量ポリベンチテナマーと、低分子量ポリベンチテナマーの混合割合は、そのままにして、この二成分系に更に、他種ゴム（天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ステレン-ブタジエンゴム、エチレン-ブロピレンゴムの内から選ばれる）を、任意の割合で混合することにより、グリーン強度、耐熱老化性、粘着性等の諸性質を向上することが出来る。

高分子量ポリベンチテナマーの加工性を改善するのに、一見、低分子量ポリベンチテナマーと同様の効果をもたらすと考えられる伸展油（オイル）を加工工程中に添加しようとしても、オイルははじき出され、全く混合しない。従って、加工性も全く改善されないので、この低分子量ポリベンチテナマーの添加効果は驚くべきものである。

本発明になる混合物は、慣用のゴム加工機で混合するか、あるいは、重合工程から得られた有機溶媒中の2つのゴム溶液を混合し、次に、溶媒を除去して、ゴムを分解することによって製造することも出来る。

これらの混合は、非常に容易に出来て、しかも、混合物は均質である。そして、充填剤等を添加した配合未加硫物は、卓越した粘着性と、グリーン強度を有しているので、自動車タイヤ及びその他の工業用品のゴムとして用いることが出来る。

以下に、本発明になる実施例を挙げる。

#### 実施例 1

高分子量ポリベンチテナマーとして、ムーニー粘度( $M_L_{1+4}(100^{\circ}C)$ )が150以上( $M_L_{1+4}(100^{\circ}C)$ では測定不可であった)のものに、低分子量ポリベンチテナマーとして、分子量4,500の液状ポリベンチテナマーを用い、まずロールミルにより、高分子量ポリベンチテナマーを、次に、液状のポリベンチテナマーを表1に示す配合混合物として調製した。

表 1

高分子量ポリベンチテナマー	100~50 部
低分子量ポリベンチテナマー	0~50 部
カーボンブラック (ISAF)	50 部
アフテン系オイル	10 部
酸化亜鉛	3 部
ステアリン酸	3 部
フェニルイソプロピルフェニレンジアミン	1 部
フェニル-α-ナフチルアミン	1 部
ノクセラ-02	0.6 部
硫黄	1.8 部

グリーン強度は、JIS K 6301-71により、原料混合物の引張強度 (kg/cm) で表わした。オシレーティングレオメーターにより得られた適正加硫時間（約30分）の間、150°Cでプレスすることにより、配合混合物を加硫した。

加硫物性は、JIS K 6301-71に従って測定した。

発熱特性は、グッドリッヂフレキソメーターを使用し、ASTM-に従って測定した。

結果を表2に示す。

表2

	比較例	実験例		
高分子量ポリベンテナマー	100	95	90	85
低分子量ポリベンテナマー	0	5	10	15
<未加硫物性>				
グリーン強度 (kg/cm)	84.0	76.5	69.0	62.5
グリーン伸び (%)	1200	1320	1400	1490
<加硫物性>				
引張強度 (kg/cm)	273	250	232	256
伸び (%)	420	450	450	480
300%モジュラス (kg/cm)	162	148	133	125
引裂強度 (kg/cm)	35	39	4.1	4.5
硬度	67	66	66	64
発熱 $\Delta T$ (°C)	23.8	24.2	24.5	25.0
加工性	X	○	○~○	○

特許申請人  
鐘淵化学工業株式会社

5. 前記以外の発明者

住 所 神戸市垂水区神陵台7丁目2-14

氏 名 マムラ ショウイチ

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):****[Patent]**

(3)

May 17, Showa 49  
Director-General of the Patent Office  
Mr. Saito Hideo

**[1. TITLE]**

Polypentenamer composition

**[2. inventor]**

Address  
Name Ushioda Minoru (et al. )

**[3. PATENTEE]**

Postal code 530  
Address  
Name (094) Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.  
Representative director Inoue Tokuji

**[4. The inventory of appending documents]**

- (1) Specification One copy
- (2) Copy of application One copy

**[5. Inventors other than above]**

Address  
Name Matsumura Shoichi

**(19)[Publication Country]**

Japan Patent Office (JP)  
Laid-open (Kokai) patent application number  
(11) Unexamined-Japanese-Patent No. 50-146649

**(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]**

Showa 50.(1975)11.25

**(21)[Application Number]**

Showa 47-55755

**(22)[Application Date]**

Showa 49.(1974)5.17

**[EXAMINATION REQUEST]**

UNREQUESTED  
(Total Pages 3)

**[FI]**  
6653 45

**(52)[a Japanese classification]**  
25(1)096

**(51)[the International Patent Classification 2nd version]**  
C08L 65/00

**[Specification]**

**[1. TITLE]**  
Polypentenamer composition

**[2. claim]**  
The rubber composition containing 140 or more Mooney viscosities (ML 1+4 (100 degrees-Celsius)) high-molecular-weight trans- polypentenamer, 95 to 50 weight% And a liquid low-molecular-weight trans- polypentenamer, 5 to 50 weight%

**[3. DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]**

This invention relates to the mixture which comprises The high-molecular-weight polypentenamer whose Mooney viscosity (ML 1+4 (100 degrees-Celsius)) is 100 or more, 95 to 50 weight%, and a liquid low-molecular-weight polypentenamer, 5 to 50 weight%.

In particular, the mixture which consists of 95 to 70 weight% of high-molecular-weight polypentenamers whose Mooney viscosity is 140 or more, and a liquid low-molecular-weight polypentenamer, 5 to 30 weight% is desirable. A polypentenamer is manufactured by the ring opening polymerization of the cyclopentene using the organometallic catalyst containing tungsten or molybdenum.

This is well known by this industry.

Moreover, industrially, at least 50% of a double bond is a trans object, comprised such that it is especially suitable to use the trans- polypentenamer which has rubber shape character.

About molecular weight of a suitable trans- polypentenamer, in other words, a suitable Mooney viscosity, if high filling property, a green strength, a heat generation characteristic of carbon black, oil are considered, a Mooney viscosity (ML 1+4 (100 degrees-Celsius)) is 100 or more.

Preferably it has 140 or more Mooney viscosities.

However, when a Mooney viscosity amounts to 140 or more, it is, the green strength of the blend material of a polypentenamer is far higher than the green strength of a natural rubber.

Nevertheless, a tackiness is low and the coil-around to a roll is bad.

Simultaneously, fillers or various additives, such as carbon black and oil, are not mixed, either.

Furthermore, the tackiness of the blend material containing a filler etc. is small, and

the contraction after a calendering or an extrusion is large and moldability is bad. In order to improve a tackiness, generally a resin is added as an adhesive. However, in the case of a high-molecular-weight polypentenamer, there is no effect of this adhesive, and since a vulcanizing physical property is reduced, it is not suitable at all.

Present inventors found out that

A mixture of 95 to 50 weight% of high-molecular-weight polypentenamers, and 5 to 50 weight% of low-molecular-weight polypentenamers has the excellent roll workability and the excellent tackiness and a green strength, and the contraction after forming is small.

Simultaneously, the fall of the physical property of a vulcanisate is disregarded by mixing of a low-molecular-weight polypentenamer.

Surprisingly, it also discovered that a tearing strength was also improved. Thus, a high-molecular-weight polypentenamer has a very high green strength. However, roll workability and a tackiness are inferior and the contraction after forming is also large. However, if a low-molecular-weight polypentenamer is mixed even only 5-15 weight%, these faults will be improved deterministically.

The Mooney viscosity of the high-molecular-weight polypentenamer used for this invention is 140 or more.

A low-molecular-weight polypentenamer is chosen from among the things of several tens of thousands to several thousands of molecular weight.

Moreover, about a trans-object content, a high-molecular-weight polypentenamer and a low-molecular-weight polypentenamer have 50 % or more.

Moreover, it is easily understood by those skilled in the art from this invention. However, the mixing rate of a high-molecular-weight polypentenamer and a low-molecular-weight polypentenamer leaves as it is, other source rubber (chosen out of from among a natural rubber, a polyisoprene, a polybutadiene, a styrene butadiene rubber, and an ethylene propylene rubber) is further mixed at an arbitrary ratio to this two-component system.

Thereby, a green strength, heat-resistant ageing property, and many character of adhesive etc. can be improved.

Even if it is going to add in a process the extender oil (oil) apparently considered to bring about the effect similar to a low-molecular-weight polypentenamer in order to improve the workability of a high-molecular-weight polypentenamer, Oil is eliminated, it does not mix at all.

Therefore, since workability is not improved at all, either, the addition effect of this low-molecular-weight polypentenamer should be surprised.

The mixture which becomes this invention can also be manufactured as follows. It mixes by the usual rubber processing machine, or two rubber solutions in the organic solvent obtained from the polymerization process are mixed, next, a solvent is removed, rubber is degraded.

These mixing can be performed very easily and the mixture is further homogeneous.

And the blending non-vulcanized thing which added the filler etc. has the tackiness which stood high, and the green strength.

Therefore, it can use as rubber of a car tire and another industrial article.

The Example which becomes this invention is given to below.

**[Example 1]**

As a high-molecular-weight polypentenamer, to Mooney viscosity (ML 1+4 (100 degrees-Celsius))

150 or more

(It was not able to measure in ML 1+4 (100 degrees-Celsius)), the liquid polypentenamer of molecular weight 4,500 is used

As a low-molecular-weight polypentenamer,

By the roll mill, it prepared first a high-molecular-weight polypentenamer.

Next, it prepared a liquid polypentenamer as a blending mixture shown to Table 1.

**[Table 1]**

High-molecular-weight polypentenamer 100 to 50 parts

Low-molecular-weight polypentenamer 0 to 50 parts

Carbon black (ISAF) 50 parts

Naphthene oil 10 parts

Zinc oxide 3 parts

Stearic acid 3 parts

Phenyl isopropyl phenylene diamine 1 part

Phenyl-(alpha)- naphthylamine 1 part

NOCCELER CZ 0.6 parts

Sulfur 18 parts

JISK 6301-71 expressed the green strength by the tensile strength (kg/cm<sup>3</sup>) of a raw material mixture.

Pressing by 1150 vulcanized the blending mixture more between the appropriate curing times (about 30 minutes) obtained by the oscillating rheometer.

The vulcanizing physical property was measured according to JISK 6301-71.

A heat generation characteristic uses Goodrich flexometer, it measured according to ASTM-.

A result is shown in Table 2.

	比較的	実	現	的
高分子量ポリペンタマー	100	96	90	85
低分子量ポリペンタマー	0	5	10	15
<実験結果>				
グリーン強度 (kg/cm <sup>3</sup> )	840	765	490	425
グリーン伸び (%)	1200	1320	1400	1470
<試験項目>				
引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	275	250	252	254
伸び (%)	420	450	450	480
500度モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	162	148	153	155
引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	45	39	43	45
屈	47	46	46	44
屈強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	235	242	245	250
耐久性	x	o	o-o	o

**Table 2**

Row (left to right): Comparative Example, Example

Column (top to bottom): High-molecular-weight polypentenamer, Low-molecular-weight polypentenamer, <Non-vulcanizing physical property>, Green strength (Kg/cm<sup>3</sup>), Green extension (%), <Vulcanizing physical property>, Tensile strength (Kg/cm<sup>3</sup>), Extension (%), 300% Modulus (Kg/cm<sup>3</sup>), Tearing strength (Kg/cm<sup>3</sup>), Hardness, Heat generation (delta)T (degree-Celsius), Workability

**[PATENTEE]**

Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.

**[Printing of the amendment by the rule of 2 of Section 17 of the Patent Law]**

About Showa 49 Patent application No. 55755 (Unexamined-Japanese-Patent No. 50-146649, issued on November 25, Showa 50, disclosed in laid-open (Kokai) patent application number No. 50 - 1467 50), since there was an amendment by the rule of 2 of Section 17 of the Patent Law, it carries as follows.

**[The International Patent Classification 3rd version]**

C08L 65/00

**[IDENTIFICATION MARK]****[FI]**

6911 4J

**[Spontaneous amendment]**

April 30, Showa 56

Director-General of the Patent Office Mr. Haruki Shimada

**[1. The display of incident]**

Showa 49 Patent application No. 55755

**[2. TITLE]**

Polypentenamer composition

**[3. Those who amend]**

Relationship with an incident :

PATENTEE

(094) Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.

Representative director Takada Takashi

**[4. object of amendment]**

The column of the inventor of an application, the column of the claim of a specification

And the column of a DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION.

**[The content of 5. amendment]**

(1) The place which should attach "Ushioda" of the page 1 of the 8th line of an application, was written as "Shioda" by mistake.

It corrects with "Ushioda".

(2) Amending claim "140 or more" Page 1 of the 5th line of a specification to "100 or more".

(3) Amending specification Page 4 "it is 140 or more" of the 6th line "for it to be 100 or more."

(4) Specification Page 5 "decomposes" of the 12th line is amended "separate."

(5) Specification Page 6 of the 3rd line "is 150 or more (it was not able to measure in ML 1+4 (100 degrees-Celsius)) "

Is amended "is 150 or more (for it to be 133 at ML 1+4 (130 degrees-Celsius))."

(6) Amending specification Page 7 and the 9th line "ASTM -" to "ASTM-D 623-67."

**[Amendment]**

(System)

August 17, Showa 56

Director-General of the Patent Office Mr. Haruki Shimada

**[The display of 1. incident]**

Showa 49 Patent application No. 55755

**[2. TITLE]**

Polypentenamer composition

**[Those who do 3. amendment]**

Relationship with an incident :

PATENTEE

3-2-4, Nakanoshima, Kita-ku, Osaka city

(094) Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.

Representative Takada Takashi

**[The date of 4. amendment command]**

August 4, Showa 56 (shipping date)

**[5. object of amendment]**

The column of the inventor of an application

And the column of the claim of a specification

**[The content of 6. amendment]**

1. Place which should attach "Ushioda" of page 1 of 8th line of application was written as "Shioda" by mistake.  
It corrects with "Ushioda".
2. Amending a "claim" among a specification as an attached sheet.

**[Attached sheet]****[CLAIMS]**

The rubber composition containing High-molecular-weight trans-polypentenamer of 100 or more Mooney viscosities (ML 1+4 (100 degrees-Celsius)), 95 to 50 weight% and a liquid low-molecular-weight trans-polypentenamer, 5 to 50 weight%.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**